

539,064

Rec'd PCT/PTO 15 JUN 2005

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 7 月 15 日 (15.07.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/058910 A1(51) 国際特許分類: C09K 3/00, B01J
13/14, C08J 9/32, C08F 220/06, 220/42

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/016577

(22) 国際出願日: 2003 年 12 月 24 日 (24.12.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2002-383674

2002 年 12 月 25 日 (25.12.2002) JP

特願 2002-383675

2002 年 12 月 25 日 (25.12.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 松本
油脂製薬株式会社 (MATSUMOTO YUSHI-SEIYAKU
CO., LTD.) [JP/JP]; 〒581-0075 大阪府 八尾市 洪川町
二丁目 1 番 3 号 Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 徳村 幸子 (TOKU-
MURA, Sachiko) [JP/JP]; 〒581-0075 大阪府 八尾市 洪川町二丁目 1 番 3 号 松本油脂製薬株式会社内 Osaka
(JP). 北野 健一 (KITANO, Kenichi) [JP/JP]; 〒581-0075
大阪府 八尾市 洪川町二丁目 1 番 3 号 松本油脂製薬
株式会社内 Osaka (JP). 増田 俊明 (MASUDA, Toshiaki)
[JP/JP]; 〒581-0075 大阪府 八尾市 洪川町二丁目 1 番
3 号 松本油脂製薬株式会社内 Osaka (JP). 三木 勝志
(MIKI, Katsushi) [JP/JP]; 〒581-0075 大阪府 八尾市 洪
川町二丁目 1 番 3 号 松本油脂製薬株式会社内 Osaka
(JP).(74) 代理人: 宮越 典明 (MIYAKOSHI, Noriaki); 〒107-6012
東京都 港区 赤坂一丁目 1 2 番 3 2 号 アーク森ビル
1 2 階 信栄特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): JP, KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY,
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).添付公開書類:
— 国際調査報告書2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。(54) Title: THERMALLY EXPANDABLE MICROCAPSULE, PROCESS FOR PRODUCING MOLDED FOAM, AND MOLDED
FOAM

(54) 発明の名称: 熱膨張性マイクロカプセル、発泡成形物の製造方法及び発泡成形物

(57) Abstract: Thermally expandable microcapsules which comprise: shells made of a polymer obtained from 15 to 75 wt.% nitrile
monomer, 10 to 65 wt.% carboxylated monomer, 0.1 to 20 wt.% amidated monomer, and 0.1 to 20 wt.% monomer having a side
chain comprising a cyclic structure; and a blowing agent encapsulated in the shells.(57) 要約: ニトリル系モノマー15~75重量%、カルボキシシル基を有するモノマー10~65重量%、アミド基を有する
モノマー0.1~20重量%及び側鎖に環状構造物を有するモノマー0.1~20重量%より構成されるポリマーを外殻とし、
発泡剤を内包する熱膨張性マイクロカプセル。

WO 2004/058910 A1

明 細 書

熱膨張性マイクロカプセル、発泡成形物の製造方法及び発泡成形物

技術分野

本発明は熱膨張性マイクロカプセルの製造方法およびその用途に関し、さらに詳しくは耐熱・耐溶剤性に優れ、200℃以上の温度域においても優れた発泡性能を有する熱膨張性マイクロカプセルと、それを用いた発泡成型物の製造方法及び発泡成形物に関する。

背景技術

熱可塑性ポリマーを用いて、該ポリマーの軟化点以下の温度でガス状になる揮発性膨張剤をマイクロカプセル化して熱膨張性マイクロカプセルを製造する方法は種々検討されている。例えば、特公昭42-26524号には熱膨張性マイクロカプセルに関する全般的な製造方法が、米国特許第3615972号にはポリマーシェルの厚さが均一な熱膨張性マイクロカプセルの製造方法が記載されている。

しかし、これらの方法により熱膨張性マイクロカプセルを製造することは可能であるが、200℃以上の高温領域において十分な発泡性を有する熱膨張性マイクロカプセルを得ることはできない。

耐熱性を有する熱膨張性マイクロカプセルとして、特開平9-19635号にはアクリロニトリル系モノマーを80%以上使用して熱膨張性マイクロカプセルを製造する方法が記載されている。しかし、通常熱膨張性マイクロカプセルの使用はその最大膨張温度付近で実施されるが、アクリロニトリル系モノマーを80%以上使用してマイクロカプセルを作成しても、その耐熱性には限界があり、200℃以上の温度域での発泡性は十分なものとはいえない。

WO99/46320にはアクリロニトリル、N-置換マレイミド、ホモポリマーのT_gが50～200℃となるモノマーおよび不飽和カルボン酸を用いて熱

膨張性マイクロカプセルを製造する方法が記載されているが、この製造方法によると、不飽和カルボン酸の使用量は5重量%以下が好ましく、5重量%を超えて添加すると発泡性が低下すると記載されている。

WO 99/43758には熱膨張時にシェル材中の官能基同士の架橋をおこさせることにより高耐熱性のマイクロカプセルを製造する方法が記載されている。

しかし、この方法により耐熱性の良好なマイクロカプセルを得ることはできるが、熱膨張時にシェル中で架橋構造を起こさせることにより、そのマイクロカプセルの外殻は熱硬化性樹脂としての性質が大きく、弾性体としての性能に劣り、膨張体はガラス状の脆性を示す。それゆえ使用条件が厳しく、用途が限られたものとなる。

近年、ゴムや樹脂中に熱膨張性マイクロカプセルを含有させ、成形時の温度により発泡させることにより、発泡成形物を得る方法が提案されている。この方法によれば、化学発泡剤等による発泡方法では困難であった均一な独立気泡の導入が容易に行えるという利点がある。

例えば、特開昭59-1541には、発泡剤を内包した熱可塑性中空樹脂を配合した発泡ゴム組成物が、特開昭59-138420には、ゴム・プラスチックにマイクロカプセル状発泡剤を混合し、発泡体を得る方法が、また、特開平10-152575には、熱可塑性樹脂に熱膨張性マイクロカプセルを混合し、押出し成形または射出成形による発泡成形体を得る方法が記載されている。しかし、記載の方法に従い、発泡ゴムや熱可塑性樹脂の発泡成形物を製造した場合、膨張の収縮が発生し、十分な軽量化を行うことは不可能である。

また、特開2002-226620には、外殻ポリマーがニトリル系モノマー80重量%以上よりなる熱膨張性微小球を用いた軽量成形物の製造方法が記載されている。しかし、上記方法においても、熱膨張性微小球の最大膨張温度以上の温度域において使用される場合には、十分な発泡性を有する軽量成形物を得ることは困難である。

さらに、近年、様々な用途へ熱膨張性マイクロカプセルが利用されるにあたり、更に耐熱性を有する熱可塑性マイクロカプセルの開発が要求されている。樹脂中

に熱膨張性マイクロカプセルを含有させ、加熱により熱膨張性マイクロカプセルを発泡させ樹脂中に独立気泡を導入するに際し、樹脂加熱温度よりも熱膨張性マイクロカプセルの最大膨張温度が高い方が、高発泡の成形品を得るためには好ましい。

比較的低い温度（80～160℃）で加工を行う熱可塑性樹脂においては、従来の熱膨張性マイクロカプセルによる加熱発泡により、高発泡な成形品を得ることは可能である。しかし、150℃以上で練りこみや加工を行う熱可塑性樹脂、ゴムや熱可塑性エラストマーなどにおいては、従来の熱膨張性マイクロカプセルでは十分な耐熱性を有せず、十分な発泡性を得ることができない。

そこで、我々は鋭意検討を行った結果、ニトリル系モノマーとカルボキシル基を有するモノマーから成る重合体を外殻ポリマーとすることで、耐熱性に優れた熱膨張性マイクロカプセルが得られるということを見出した。

しかし、外殻主成分がニトリル系モノマーとカルボキシル基を有するモノマーより成る熱膨張性マイクロカプセルは、熱膨張性マイクロカプセルとしての耐熱性は有しているものの、樹脂中への練りこみの条件等によっては十分な発泡性を得ることができないことがわかった。

そこで更に鋭意検討を行った結果、本発明による、ニトリル系モノマー、カルボキシル基を有するモノマー、アミド基を有するモノマー、側鎖に環状構造物を有するモノマーを用いることにより、耐熱・耐溶剤性に優れ、高温領域において幅広い優れた発泡性を有し、樹脂成形温度が200℃以上である熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂等の発泡成形にも利用可能である、熱膨張性マイクロカプセルの製造方法を発見するに至った。

また従来の熱膨張性マイクロカプセルに比べ、耐熱性に優れているため、樹脂中での変色も少なく、200℃でも白度の高い発泡成形品を得ることができる。

発明の開示

1. 本発明は、ニトリル系モノマー15～75重量%、カルボキシル基を有するモノマー10～65重量%、アミド基を有するモノマー0.1～20重量%及び

側鎖に環状構造物を有するモノマー 0.1～20 重量%より構成されるポリマーを外殻とし、発泡剤を内包する熱膨張性マイクロカプセルである。

2. 外殻ポリマーが更に 2 以上の重合性二重結合を有するモノマー（架橋剤）が 3 重量%以下含むことを特徴としている。

3. 外殻ポリマーのガラス転移温度（T_g）が 120℃以上であることを特徴として 1 する。

4. 外殻ポリマーに無機物が含有されており、無機物の含有量が 1～25 重量%であることを特徴としている。

5. 最大膨張温度が 200℃以上であることを特徴としている。

6. 請求項 1～5 に記載の熱膨張性マイクロカプセルをゴム又は樹脂中に含有させた後、加熱発泡させることによって、独立気泡を生じさせる発泡成型物の製造方法。

7. 請求項 1～5 に記載の熱膨張性マイクロカプセルを含有する発泡成形物。

本発明の熱膨張性マイクロカプセルは、ニトリル系モノマー 15～75 重量%、カルボキシ基を有するモノマー 10～65 重量%、アミド基を有するモノマー 0.1～20 重量%、側鎖に環状構造物を有するモノマー 0.1～20 重量%より構成されるポリマーを外殻とし、発泡剤を内包することを特徴とし、好ましくは外殻ポリマーに無機物が含有されており、無機物の含有量が 1～25 重量%である。また本発明の発泡成形物は、この熱膨張性マイクロカプセルを含有することを特徴とする。

本発明に使用するニトリル系モノマーとしてはアクリロニトリル、メタクリロニトリル、 α -クロルアクリロニトリル、 α -エトキシアクリロニトリル、フマロニトリルまたはこれらの任意の混合物等が例示されるが、アクリロニトリルおよび／またはメタクリロニトリルが特に好ましい。ニトリル系モノマーの使用量は 15～75 重量%、特に好ましくは 25～65 重量%である。ニトリル系モノ

マーの使用量が15重量%未満ではガスバリアー性に劣り、十分な発泡性が得られない。

カルボキシル基を有するモノマーとしては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、スチレンスルホン酸またはナトリウム塩、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、およびそれらの混合物が挙げられる。カルボキシル基を有するモノマーの使用量は10～65重量%、好ましくは20～55重量%である。カルボキシル基を有するモノマーの使用量が10重量%未満では200℃以上の温度域での十分な発泡性を得ることが困難である。

アミド基を有するモノマーとしては、アクリルアミド、メタクリルアミド、N，N-ジメチルアクリルアミド、N，N-ジメチルメタクリルアミドなどが挙げられる。アミド基を有するモノマーの最適使用量は0.1～20重量%、好ましくは1～10重量%である。最適使用量内において使用量を調整することにより用途に応じた発泡挙動を示すマイクロカプセルを得ることができる。シェル中におけるアミド基を有するモノマーの比率が小さいと発泡温度域のシャープなマイクロカプセルが得られ、比率を大きくすると発泡温度域の広いマイクロカプセルを得ることができる。つまり、アミド基を有するモノマーの含有量を多くすることで、耐熱性に優れたマイクロカプセルを得ることができる。

側鎖に環状構造物を有するモノマーとしては、スチレン、 α -メチルスチレン、クロロスチレン、イソボルニル（メタ）アクリレート、シクロヘキシルメタクリレートなどが挙げられる。また、主鎖において環状構造を有し、更に側鎖に環状構造物を有するモノマーである、フェニルマレイミド、シクロヘキシルマレイミドなども、側鎖に環状構造物を有するモノマーとして挙げることもできる。側鎖に環状構造物を有するモノマーの使用量は0.1～20重量%、好ましくは1～10重量%である。最適使用量内において使用量を調整することにより用途に応じた発泡挙動を示すマイクロカプセルを得ることができる。外殻ポリマー中における側鎖に環状構造物を有するモノマーの比率が小さいと発泡温度域のシャープなマイクロカプセルが得られ、比率を大きくすると発泡温度域の広いマイクロカプセルを得ることができる。つまり、側鎖に環状構造物を有するモノマーの含有

量を多くすることで、ポリマーのゴム領域を広くすることができる。

また、2以上の重合性二重結合を有するモノマー（架橋剤）を添加せずとも、本発明の目的とするマイクロカプセルを得ることは可能であるが、必要に応じて、架橋剤を添加することも可能である。例えば、ジビニルベンゼン、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、PEG#200ジ(メタ)アクリレート、PEG#400ジ(メタ)アクリレート、PEG#600ジ(メタ)アクリレート、トリアクリルホルマール、トリメタクリル酸トリメチロールプロパン、メタクリル酸アリル、ジメタクリル酸1,3-ブチルグリコール、トリアリルイソシアネート等があげられるが、これらに限定されるものではない。使用量としては0～3重量%が好ましい。2以上の重合性二重結合を有するモノマーを添加することで、発泡温度域を広くすることができる。

マイクロカプセルの外殻ポリマーは上記成分に適宜重合開始剤を配合することにより、調整される。重合開始剤としては過酸化物やアゾ化合物等、公知の重合開始剤を用いることができる。例えば、アゾビスイソブチロニトリル、ベンゾイルパーオキシド、ラウリルパーオキシド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、t-ブチルパーオキシド、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルワレロニトリル)等があげられるが、これらに限定されるものではない。好適には、使用する重合性モノマーに可溶な油溶性の重合開始剤が使用される。

熱膨張性マイクロカプセルの外殻を構成しているポリマーのガラス転移温度

(T_g)は120℃以上であることが望ましい。ポリマーのT_gは、構成モノマーの各ホモポリマーのT_gより計算上求めることができる。また、示差走査熱量測定(DSC)等により測定することも可能である。

マイクロカプセル内に包含される発泡剤は外殻ポリマーの軟化点以下でガス状になる物質であり、公知の物が使用される。例えば、プロパン、プロピレン、ブテン、ノルマルブタン、イソブタン、イソペンタン、ネオペンタン、ノルマルペンタン、ノルマルヘキサン、イソヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、石油エーテル、メタンのハロゲン化物、テトラアルキルシラン等の低沸点液

体、加熱により熱分解してガス状になる AIBN 等の化合物が挙げられる。カプセルを発泡させたい温度域により随時選択される。上記発泡剤を単独、もしくは 2 種類以上を混合して使用される。

また、HCF や HCFC, HFC, HFE 等のフッ素系化合物；俗に言うフロンやフルオロカーボン、フルオロエーテル等の例示もされるが、これらの使用はオゾン層の破壊や地球温暖化への危惧等から、現在の社会情勢では使用は避けたほうが良い。

実際の作成にあたっては、従来の熱膨張性マイクロカプセルの作成方法が一般に用いられる。すなわち、水系における分散安定剤としては、シリカ、水酸化マグネシウム、リン酸カルシウム、水酸化アルミニウムなどの無機微粒子が用いられる。その他に、分散安定補助剤としてジエタノールアミンと脂肪族ジカルボン酸の縮合生成物、ポリビニルピロリドン、メチルセルロース、ポリエチレンオキサイド、ポリビニルアルコール、各種乳化剤などが用いられる。

従来、熱膨張性マイクロカプセルにおいて、シェル（外殻）上に残存した無機分散剤がカプセル乾燥後の凝集や媒体への分散性不良の原因と考えられ、除去するために様々な検討がなされてきた。

しかし、本発明における熱膨張性マイクロカプセルの場合、シェル上の無機分散剤の存在が耐熱性に寄与していることを見出した。つまり、無機分散剤が外殻ポリマー層の更に外殻層として存在、または、ポリマーの極性基との相互作用により耐熱性が向上しているものと考えられる。

熱膨張性マイクロカプセル中の無機物の含有量としては 1～25 重量%、好ましくは 5～20 重量%が耐熱性付与および樹脂中への分散の面において望ましい。

発泡成形物を製造するに際し、前記熱膨張性マイクロカプセルは、ゴムおよび樹脂に対し、0.1～20 重量%添加される。好ましくは 0.5～12 重量%、特に好ましくは 1～6 重量%である。

目的とする成形物により添加量を調整することが望ましい。例えば、熱膨張性マイクロカプセルを添加して射出成形物を得る場合、前記熱膨張性マイクロカプセルを少量添加することにより、成形物の表面性、ひけ防止などに効果があり、一方、添加量を多くすると、高発泡の発泡成形物を得ることができる。

前記熱膨張性マイクロカプセルの平均粒径としては、約 $1 \sim 500 \mu\text{m}$ 、好ましくは約 $3 \sim 100 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $5 \sim 50 \mu\text{m}$ である。平均粒径が小さすぎると十分な発泡を得ることが困難であり、また大きすぎると導入される気泡径が大きくなり発泡成形物の強度が低下する。

用途により、適時好ましい粒径が選択される。

前記熱膨張性マイクロカプセルは粉体の状態で、ゴムおよび樹脂中に混合されてもよく、また、熱可塑性樹脂によりマスターバッチ化された状態で樹脂中に混合されてもよい。

マスターバッチ化に用いられる熱可塑性樹脂としては、ポリオレフィン類やそのコポリマーなどが挙げられる。例えば、エチレンビニルアセテート、エチルブチルアクリレート、エチルメチルアクリレート、ポリエチレン、ポリプロピレン、スチレンブロックコポリマー、熱可塑性エラストマー、などが挙げられる。

発泡成形物の成形方法としては、カレンダー加工、押出し成形、ブロー成形、射出成形、型内注型成型など、従来既知の方法により製造できる。

本発明の熱膨張性マイクロカプセルは、耐熱性に優れ、 200°C 以上の温度域においても十分な発泡性を有し、さらには膨張体が弾性を示す。それ故、ゴムやPE, PP, PS, SBCといった樹脂中へ本発明の熱膨張性マイクロカプセルを練りこみ、軽量化、独立気泡の導入などを行う場合、従来の熱膨張性マイクロカプセルでは十分な発泡性が得られなかった 200°C 以上の温度域においても、十分な発泡性を得ることが可能となる。また、 250°C 以上の高温領域においても良好な発泡性を示す熱膨張性マイクロカプセルを得ることが可能なため、これまで有機発泡剤や無機発泡剤等、他発泡剤において困難であった、エンジニアリングプラスチックやスーパーエンブラ、および熱硬化性樹脂の発泡への利用も可能となる。

発明を実施するための最良の形態

実施例

以下、実施例および比較例を挙げて、本発明について詳細に説明する。

実施例 1

イオン交換水 500 g に、食塩水 150 g、アジピン酸—ジエタノールアミン縮合物 3 g、アルミナ水和物のコロイド水溶液 60 g を加えた後、均一に混合してこれを水相とする。

アクリロニトリル 120 g、メタクリロニトリル 70 g、メタクリル酸 90 g、メタクリルアミド 10 g、スチレン 10 g、アゾビスイソブチロニトリル 1 g、イソヘキサン 40 g、イソオクタン 40 g を混合、攪拌、溶解し、これを油相とする。

水相と油相を混合し、ホモミキサーで 7000 rpm・2 分間攪拌して懸濁液とする。これを反応器に移して窒素置換をしてから攪拌しつつ 70℃ で 20 時間反応した。反応後、濾過、乾燥を行った。

得られたカプセルの平均粒径は約 15 μm 、無機物の含有量は 12 重量%であった。

また、熱膨張性マイクロカプセルの熱膨張特性について、パーキンエルマー社製 TMA-7 型を用いて、特開平 11-002615 に記載の方法で TMA 分析を行った。

その結果、発泡開始温度は 185℃、最大膨張温度は 230℃であった。

実施例 2

イオン交換水 500 g に、食塩水 150 g、アジピン酸—ジエタノールアミン縮合物 3 g、アルミナ水和物のコロイド水溶液 40 g を加えた後、均一に混合してこれを水相とする。

アクリロニトリル 120 g、メタクリロニトリル 90 g、メタクリル酸 80 g、メタクリルアミド 5 g、スチレン 5 g、アゾビスイソブチロニトリル 1 g、イソペンタン 40 g、イソオクタン 40 g を混合、攪拌、溶解し、これを油相とする。

水相と油相を混合し、実施例 1 と同様に行った。

得られたカプセルの平均粒径は約 30 μm 、無機物の含有量は 7 重量%、発泡開始温度は 160℃、最大膨張温度は 210℃であった。

実施例 3

アクリロニトリル 120 g、メタクリロニトリル 60 g、メタクリル酸 70 g、アクリル酸 40 g、メタクリルアミド 5 g、スチレン 5 g、アゾビスイソブチロニトリル

1 g、イソヘキサン40 g、イソオクタン40 gを混合、攪拌、溶解し、これを油相とした以外は実施例1と同様に行った。

得られたカプセルの平均粒径は約12 μm 、無機物の含有量は15重量%、発泡開始温度は180℃、最大膨張温度は220℃であった。

実施例4

アクリロニトリル120 g、メタクリロニトリル60 g、メタクリル酸80 g、アクリルアミド20 g、スチレン20 g、アゾビスイソブチロニトリル1 g、イソペンタン40 g、イソオクタン40 gを混合、攪拌、溶解し、これを油相とした以外は実施例1と同様に行った。

得られたカプセルの平均粒径は約20 μm 、無機物の含有量は10重量%、発泡開始温度は160℃、最大膨張温度は210℃であった。

実施例5

アクリロニトリル100 g、メタクリロニトリル30 g、メタクリル酸140 g、メタクリルアミド15 g、スチレン15 g、アゾビスイソブチロニトリル1 g、イソオクタン80 gを混合、攪拌、溶解し、これを油相とした以外は実施例1と同様に行った。

得られたカプセルの平均粒径は約18 μm 、無機物の含有量は10重量%、発泡開始温度は210℃、最大膨張温度は250℃であった。

実施例6

エチレングリコールジメタクリレート0.5 gを添加したこと以外は実施例1と同様に行った。

得られたカプセルの平均粒径は約20 μm 、無機物の含有量は14重量%であった。その結果、発泡開始温度は190℃、最大膨張温度は235℃であった。

実施例7

反応条件を70℃で7時間反応後、90℃で13時間反応に変更した以外は、実施例1と同様に行った。

得られたカプセルの平均粒径は約20 μm 、無機物の含有量は15重量%、発泡開始温度は190℃、最大膨張温度は270℃であった。

実施例 8

2軸ロールにて熱膨張性マイクロカプセル含有ゴムシートを作成、加熱を行い、発泡ゴムシートを得た。

実施例 2 により得られた熱膨張性マイクロカプセル 2 重量%をプロセスオイル 2 重量%で湿化させ、スチレンーブタジエーンスチレンブロックコポリマー (SBS) 96 重量%と混合、80～100℃で2軸ロールにて混練、ゴムシートを作成、ヒートプレスにて170℃×10分で加熱、発泡ゴムシートを作成した。

2軸ロールでの混練時の発泡状態および、加熱発泡後の発泡性について評価を行った。結果を表 1 に示す。

比較例 1

実施例 2 の熱膨張性マイクロカプセルの代わりに、熱膨張性マイクロカプセル 1

(外殻ポリマー組成；アクリロニトリルーメタクリロニトリル、平均粒径約 30 μ m、膨張開始温度約 120℃、最大膨張温度約 170℃) を用いた以外は実施例 8 と同様に行った。

結果を表 1 に示す。

表 1

テスト No.	ゴムシート状態 (* 1)	ゴムシート 表面性 (* 2)	発泡ゴムシート 比重 (g/cm ³)
実施例 8	発泡なし	良好	0.45
比較例 1	発泡あり	不良	0.60

* 1 : 混練後の未発泡ゴムシート断面を電子顕微鏡 (SEM) にて観察。

熱膨張性マイクロカプセルの発泡の有無を確認。

* 2 : ゴムシート表面粗さを目視にて観察。

上記の表 1 の比較結果より、本発明による発泡ゴムシートの作成によると、外殻ポリマーの T_g が 120℃以上である熱膨張性マイクロカプセルを用いていることにより、混練時の発熱による熱膨張性マイクロカプセルの発泡が見られず、ゴムシート表面性が良好であった。またヒートプレスによる加熱発泡時には熱膨張性マイクロカプ

セルが有効に働くことにより、より低比重の軽量化できた発泡ゴムシートを得ることができた。

実施例 9

押出し成形にて発泡フィルムシートの作成を行った。

ポリエチレン（密度 0.91 g/cm³、メルトフローレート 32 g/10 分、190℃）96 重量%、実施例 1 により得られた熱膨張性マイクロカプセル 3 重量%、オイル 1 重量%を混合し、Tダイの温度を 200～220℃に調整し、発泡フィルムシートを得た。結果を表 2 に示す。

比較例 2

実施例 1 の熱膨張性マイクロカプセルの代わりに、熱膨張性マイクロカプセル—2（外殻ポリマー組成；アクリロニトリル—メタクリロニトリル—メチルメタクリレート、平均粒径約 18 μm、膨張開始温度約 145℃、最大膨張温度約 155℃）を用いた以外は実施例 9 と同様に行った。

結果を表 2 に示す。

表 2

テスト No.	Tダイ温度 (℃)	発泡倍率 (倍)	シート厚 (mm)	色度 (b 値) (* 3)
実施例 9	200	1.28	0.45	0.02
	210	1.44	0.50	0.04
	220	1.87	0.52	0.05
比較例 2	200	1.00	0.33	0.57
	210	1.00	0.32	0.60
	220	1.00	0.32	0.61

* 3 : 分光色彩計 CLR-7100F（髙島津製作所製）にて Lab 色立体法により測定。b 値（黄色の着色度合いを示す。値が大きいほど濃い黄色を呈する。）

表 2 の比較結果より、本発明による製造方法により、軽量発泡フィルムシートを得ることができた。また、得られたフィルムシートは白色を呈し、変色は見られなかつ

た。

一方、比較例によるフィルムシートは、熱膨張性マイクロカプセルが成形温度で収縮したものと考えられ、発泡が見られず着色したのみであった。

実施例 10

型締力約 80 トン、スクリー径 32 mm を有する射出成形機を用いて、射出圧力約 1000 kg/cm² で射出成形を行った。

ポリプロピレン（密度 0.9 g/cm³、メルトフローレート 14 g/10 分、230 °C）97 重量%、実施例 6 により得られた熱膨張性マイクロカプセル 3 重量%を混合し、190～250 °C にて射出、直径 98 mm × 3 mm の円盤状の成形物を得た。

その結果を表 3 示す。

実施例 11

実施例 7 により得られた熱膨張性マイクロカプセルを用いた以外は実施例 10 と同様に行った。その結果を表 3 に示す。

比較例 3

実施例 6 の熱膨張性マイクロカプセルの代わりに、熱膨張性マイクロカプセル—1（外殻ポリマー組成；アクリロニトリル—メタクリロニトリル、平均粒径約 30 μm、膨張開始温度約 120 °C、最大膨張温度約 170 °C）を用いた以外は実施例 10 と同様に行った。その結果を表 3 に示す。

比較例 4

実施例 6 の熱膨張性マイクロカプセルの代わりに、熱膨張性マイクロカプセル—3（外殻ポリマー組成；アクリロニトリル—メタクリロニトリル—メタクリル酸、平均粒径約 30 μm、膨張開始温度約 160 °C、最大膨張温度約 200 °C）を用いた以外は実施例 10 と同様に行った。

結果を表 3 に示す。

表 3

テスト No.	射出温度 ($^{\circ}\text{C}$)	密度 (g / cm^3)	軽量化率 (%)
実施例 10	190	0.71	21
	210	0.66	27
	230	0.67	26
	250	0.69	23
実施例 11	190	0.71	21
	210	0.66	27
	230	0.63	30
	250	0.61	32
比較例 3	190	0.72	20
	210	0.81	10
	230	0.84	7
	250	0.87	3
比較例 4	190	0.67	26
	210	0.72	20
	230	0.77	14
	250	0.83	8

表3の比較結果より、本発明による発泡成形物は、幅広い温度域において、良好な発泡性を示していることがわかる。

つまり、本発明による発泡成形物の製造方法においては、安定的に、高発泡な発泡成形物を得ることが可能である。

更には、比較例の熱膨張性マイクロカプセルによる発泡成形物は、高温領域においては、膨張の収縮によると思われる軽量化率の低下が見られ、同時に変色も見られた。一方、本発明による発泡成形物は、高温領域においても、良好な発泡性を示し、変色もわずかであった。

実施例 12

ポリプロピレン 99 重量%、実施例 6 により得られた熱膨張性マイクロカプセル 1 重量%を混合し、210℃にて射出、他は実施例 10 と同様に行った。

実施例 13

ポリプロピレン 95 重量%、実施例 6 により得られた熱膨張性マイクロカプセルを 5 重量%とした以外は実施例 10 と同様に行った。

実施例 10, 12, 13 の比較結果を表 4 に示す。

表 4

テスト No.	射出温度 (℃)	密度 (g / c m ³)	軽量化率 (%)
実施例 10 (PP + カプセル 3 重量%)	210	0.66	27
実施例 12 (PP + カプセル 1 重量%)	210	0.76	16
実施例 13 (PP + カプセル 5 重量%)	210	0.58	36

表 4 の比較結果より、熱膨張性マイクロカプセルの添加量の変化により軽量化率の調整が可能であるということも示している。

産業上の利用可能性

請求項 1 ～ 7 に記載の熱膨張性マイクロカプセル、発泡成形物の製造方法及び発泡成形物によれば、耐熱性に優れ、200℃以上の温度域においても十分な発泡性を有し、さらには膨張体が弾性を示す熱膨張性マイクロカプセルを得ることができ、また、ゴムや PE, PP, PS, SBC といった樹脂中へ本発明の熱膨張性マイクロカプセルを練りこみ、軽量化、独立気泡の導入などを行う場合、従来の熱膨張性マイクロカプセルでは十分な発泡性が得られなかった 200℃以上の温度域においても、十分な発泡性を得ることが可能となる。また、250℃以

上の高温領域においても良好な発泡性を示す熱膨張性マイクロカプセルを得ることが可能なため、これまで有機発泡剤や無機発泡剤等、他発泡剤において困難であった、エンジニアリングプラスチックやスーパーエンブラ、および熱硬化性樹脂の発泡への利用も可能であって、産業上の利用可能性は極めて大きい。

請求の範囲

1. ニトリル系モノマー15～75重量%、カルボキシル基を有するモノマー10～65重量%、アミド基を有するモノマー0.1～20重量%及び側鎖に環状構造物を有するモノマー0.1～20重量%より構成されるポリマーを外殻とし、発泡剤を内包する熱膨張性マイクロカプセル。
2. 外殻ポリマーが更に2以上の重合性二重結合を有するモノマー（架橋剤）を3重量%以下含むことを特徴とする請求項1に記載の熱膨張性マイクロカプセル。
3. 外殻ポリマーのガラス転移温度（T_g）が120℃以上であることを特徴とした請求項1および2に記載の熱膨張性マイクロカプセル。
4. 外殻ポリマーに無機物が含有されており、無機物の含有量が1～25重量%であることを特徴とした請求項1～3に記載の熱膨張性マイクロカプセル。
5. 最大膨張温度が200℃以上であることを特徴とした請求項1～4に記載の熱膨張性マイクロカプセル。
6. 請求項1～5に記載の熱膨張性マイクロカプセルをゴム又は樹脂中に含有させた後、加熱発泡させることによって、独立気泡を生じさせることを特徴とする発泡成型物の製造方法。
7. 請求項1～5に記載の熱膨張性マイクロカプセルを含有することを特徴とした発泡成形物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/16577

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C09K3/00, B01J13/14, C08J9/32, C08F220/06, C08F220/42

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C09K3/00, B01J13/14-13/18, C08J9/32, C08F220/06,
C08F220/42-220/46

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CA, REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 1059339 A1 (Matsumoto Yushi-Seiyaku Co., Ltd.), 13 December, 2000 (13.12.00), & WO 99/43758 A1 & US 6235394 B1	1-7
A	EP 566367 A2 (Matsumoto Yushi-Seiyaku Co., Ltd.), 20 October, 1993 (20.10.93), & JP 5-285376 A	1-7
A	EP 994124 A2 (Bayer AG.), 19 April, 2000 (19.04.00), & JP 2000-19305 A	1
A	EP 1054034 A1 (Kureha Chemical Industry Co., Ltd.), 22 November, 2000 (22.11.00), & WO 99/37706 A1 & US 6613810 B1 & JP 11-209504 A	4



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
---	--

Date of the actual completion of the international search
03 March, 2004 (03.03.04)

Date of mailing of the international search report
16 March, 2004 (16.03.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C09K3/00, B01J13/14, C08J9/32,
C08F220/06, C08F220/42

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C09K3/00, B01J13/14-13/18, C08J9/32,
C08F220/06, C08F220/42-220/46

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)
CA, REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	EP 1059339 A1 (松本油脂製薬株式会社) 2000. 12.13 & WO 99/43758 A1 & US 62 35394 B1	1-7
A	EP 566367 A2 (松本油脂製薬株式会社) 1993. 1 0.20 & JP 5-285376 A	1-7
A	EP 994124 A2 (Bayer Aktiengesell schaft) 2000. 04. 19 & JP 2000-1 19305 A	1

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に関する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

03. 03. 2004

国際調査報告の発送日

16. 3. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

藤原 浩子

4V

3344

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	EP 1054034 A1 (呉羽化学工業株式会社) 2000. 11.22 & WO 99/37706 A1 & US 66 13810 B1 & JP 11-209504 A	4